

## OCTROOIRAAD



NEDERLAND

Ter inzage gelegde

Octrooiaanvraag No. 6501290

Klasse 39 b 22 p 2 s.

I. P. C. C 08 g.

G

A6

Indieningsdatum: 2 februari 1965, Datum van ter inzagelegging: 3 augustus 1966.  
9 uur 59 min.

De hierna volgende tekst is een afdruk van de beschrijving met conclusie(s), zoals deze op boven-  
genoemde datum werd ingediend.

Aanvraagster : STAMICARBON N.V. te Heerlen

Gemachtigde : F.S. Muller c.s., Postbus 9, Geleen

Ingeroepen recht van voorrang: geen

Korte aanduiding: Het stabiliseren van polyamiden

De uitvinding heeft betrekking op het stabiliseren van poly-  
amiden.

Het is bekend, dat de mechanische eigenschappen van poly-  
amiden onder invloed van licht, warmte en zuurstof (lucht) achteruit-  
gaan, wanneer de polyamiden geen stabilisator bevatten.

Hoewel reeds vele stoffen voor toepassing als stabilisator voor  
polyamiden zijn aanbevolen is de handhaving van de mechanische eigen-  
schappen en de weerstand tegen verkleuring op de lange duur nog steeds  
een probleem, waaraan aandacht moet worden gegeven. Vooral nu de  
10 produktie van polyamiden sterk toeneemt en het toepassingsgebied van  
deze produkten voortdurend uitbreidt, is het van groot belang over  
goede stabilisatoren te kunnen beschikken.

Er is reeds voorgesteld een mengsel van een organisch koper-  
zout en fosfortrijodide voor het stabiliseren van polyamiden toe te  
15 passen (zie Duits octrooischrift 1.152.818). Daarbij kan de stabili-

6501290

stabilisator reeds aan het monomeer voor de polymerisatie, of wel tijdens of na de polymerisatie aan het polyamide wordt toegevoegd.

Ook is reeds voorgesteld een complexe verbinding van een koper-halogenide met een amine, diamine of polyamine, eventueel tezamen met fosforigzuur of fosforzuur of een zout daarvan, als stabilisator van polyamiden toe te passen (zie Brits octrooischrift 922.706).

Er werd nu gevonden, dat het stabiliseren van polyamiden met een fosfor, koper en jodium bevattende stabilisator, die voor, tijdens of na de polymerisatie wordt toegevoegd, goed gestabiliseerde produkt levert, indien een complexe verbinding van cuprojodide met een koolwaterstof-fosfine of een koolwaterstof-fosfiet als stabilisator wordt toegepast.

De complexe verbindingen van cuprojodide, die volgens de uitvinding als stabilisator worden toegepast, kunnen worden verkregen door cuprojodide aan een oplossing van koolwaterstof-fosfiet of koolwaterstof-fosfine in een organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld een koolwaterstof, zoals benzeen, tolueen of cyclohexaan, toe te voegen en het mengsel te roeren. De oplossing van de complexe verbinding kan van het niet gebonden cuprojodide worden gescheiden, bijvoorbeeld door filtratie. Na verwijdering van het oplosmiddel wordt de complexe verbinding overgehouden.

De koolwaterstof-fosfieten en koolwaterstof-fosfinen kunnen aromatisch, bijvoorbeeld trifenyldifosfiet, trifenyldifosfine, of alifatisch, bijvoorbeeld trihexylfosfiet, trihexylfosfine, tridecylfosfiet, tri-decylfosfine, zijn, terwijl ook aromatisch-alifatische verbindingen, bijvoorbeeld fenyldidecylfosfiet, difenyldecylfosfiet, kunnen worden toegepast. Daarom worden de stabilisatoren volgens de uitvinding aangeduid als cuprojodide-complexen van in het algemeen koolwaterstof-fosfiet en koolwaterstof-fosfine.

De hoeveelheid stabilisator, die volgens de uitvinding wordt toegepast, kan worden gevarieerd. Het is meestal niet nodig meer dan 0,5 gew.-% stabilisator, ten opzichte van het polyamide, toe te passen. Met zeer geringe hoeveelheden van 0,05 - 0,15 gew.-% kan veelal reeds een voldoende stabilisatie worden bereikt.

De stabilisatoren kunnen voor, tijdens of na de polymerisatie van het polyamide worden toegevoegd. Bij het toevoegen voor de polymerisatie kan de stabilisator aan het polymeriseren produkt reeds

wordt n tot g voegd, bij het in vaste of vloeibaar to stand in voorraad gehouden, voordat het produkt naar de polymerisatie-inrichting wordt g-transporteerd.

De stabilisatoren volgens de uitvinding zijn geschikt voor het 5 stabiliseren van polyamiden in het algemeen, zowel polymerisatieprodukten van lactamen, zoals caprolactam, oenantholactam, laurinolactam, als polycondensatieprodukten uit diaminen en dicarbonzuren, alsmede polymerisatieprodukten van aminocarbonzuren.

#### VOORBEELD

De werking van de stabilisator wordt beoordeeld door het meten 10 van de relatieve viscositeit van het polyamide. Onder relatieve viscositeit wordt verstaan de viscositeit van een oplossing van 1 gram polyamide in 100 g zwavelzuur (96 gew.-%) bij 20 °C ten opzichte van de viscositeit van dat zwavelzuur.

Ter verkrijging van vergelijkbare resultaten wordt steeds op 15 dezelfde wijze polyamide bereid door een mengsel van 96 g caprolactam: 4 g water en 0,015 g azijnzuur gedurende 18 uren op een temperatuur van 260 °C in een stikstofatmosfeer te verwarmen, na toevoeging van de te beproeven stabilisator. Na de polymerisatie wordt uit het polyamide een draad vervaardigd, die wordt opgewonden en ter beproeving in een 20 oven bij een temperatuur van 205 °C aan lucht wordt blootgesteld. Na 6 uren en na 18 uren wordt de relatieve viscositeit gemeten.

De resultaten zijn in de tabel weergegeven.

Tabel

Stabilisator	Hoeveelheid (mg)	Relatieve visc siteit		
		na 0 u	na 6 u	na 18 u
Trifenylfosfine- cuprojodidecomplex	30	2,39	1,73	1,44
	50	2,40	2,45	2,12
	100	2,27	2,47	2,19
	200	2,27	2,48	2,06
Trifenylfosfiet- cuprojodidecomplex	23	2,57	1,56	-
	50	2,36	2,10	1,85
	100	2,37	2,29	2,04
	200	2,41	2,49	2,06
Tridecylfosfiet- cuprojodidecomplex	51	2,40	2,04	2,06
	98	2,37	2,24	2,00
	246	2,26	-	2,03
Difenyldecylfosfiet- cuprojodidecomplex	64	2,26	2,09	1,84
	134	2,37	2,31	2,02
	218	2,26	2,27	1,96

Aangezien niet-gestabiliseerd polyamide onder deze omstandigheden na 6 uren reeds is verkoold, blijkt uit deze resultaten duidelijk de stabiliserende werking van de toegepaste complexe verbindingen.

#### CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het stabiliseren van polyamiden met een fosfor, koper en jodium bevattende stabilisator, die voor, tijdens of na de polymerisatie wordt toegevoegd, met het kenmerk, dat een complexe verbinding van cuprojodide met een koolwaterstof-fosfine of een koolwaterstof-fosfiet als stabilisator wordt toegepast.
2. Werkwijze voor het stabiliseren van polyamide, zoals in de be-

schrijving is aang ge n en in h t voorb eld is to gelicht.

3. Polyamide gestabilis erd volgens d werkwijze van en der voor-  
gaande conclusies.
4. Gevormde voortbrengselen, waarin polyamide is verwerkt, dat is ge-  
stabiliseerd volgens de in conclusie 1 gestelde werkwijze.
- 5

6501290

schrijving is aangegeven en in het voorbeeld is toegelicht.

3. Polyamide gestabiliseerd volgens de werkwijze van en d.r.v. oorgaande conclusies.
4. Gevormde voortbrengselen, waarin polyamide is verwerkt, dat is gestabiliseerd volgens de in conclusie 1 gestelde werkwijze.
- 5

6501290